

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

2001-133984

(43)Date of publication of application : 18.05.2001

---

(51)Int.CI.

G03F 7/11

H01L 21/027

---

(21)Application number : 11-311095 (71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 01.11.1999 (72)Inventor : HATAKEYAMA JUN

---

## (54) ANTIREFLECTION FILM MATERIAL AND PATTERN FORMING METHOD

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a water-soluble antireflection film material containing an alkylamine or an alkanolamine in which part or all of the hydrogen atoms of the hydrocarbon group have been substituted by fluorine.

SOLUTION: The antireflection film material forms a minute resist pattern with high dimensional accuracy, high accuracy of alignment and good reproducibility.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.04.2003

[Date of sending the examiner's decision  
of rejection]

[Kind of final disposal of application other  
than the examiner's decision of rejection  
or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

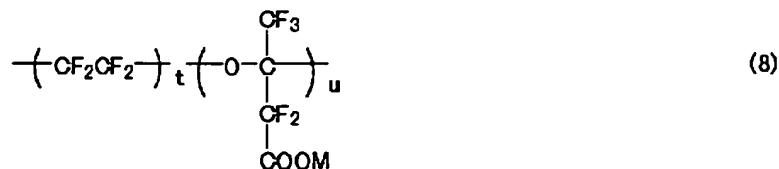
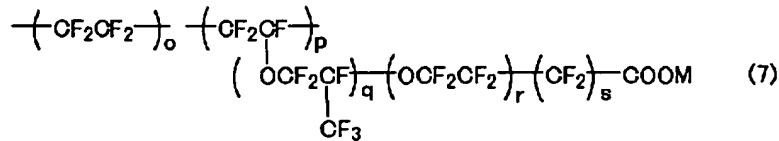
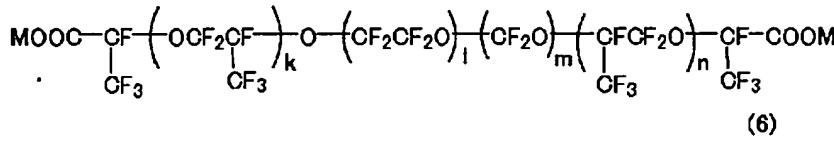
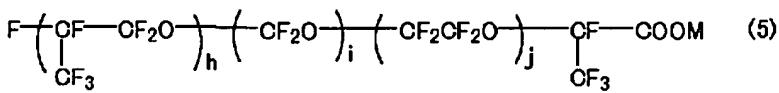
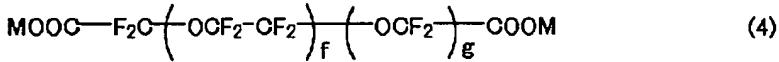
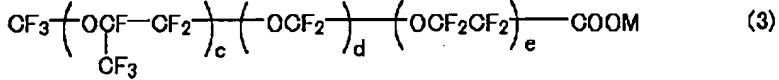
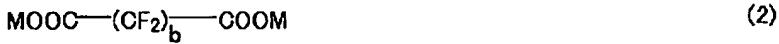
## [Claim(s)]

[Claim 1] The water-soluble antireflection film ingredient characterized by including the alkylamine or alkanolamine by which the fluorine permutation of a part or all of a hydrogen atom of a hydrocarbon group was carried out.

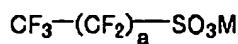
[Claim 2] The water-soluble antireflection film ingredient characterized by using as a principal component the perfluoro compound which contains the alkylamine according to claim 1 or the alkanolamine by which the fluorine permutation was carried out as a counter cation.

[Claim 3] The water-soluble antireflection film ingredient according to claim 2 with which a perfluoro compound is chosen from what is shown by following general formula (1) - (16).

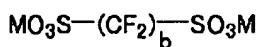
## [Formula 1]



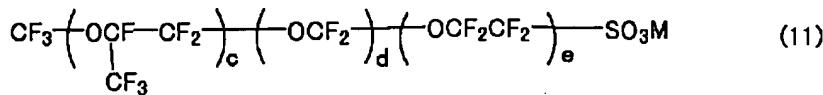
## [Formula 2]



(9)



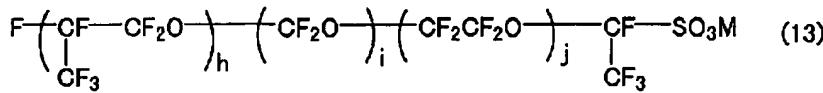
(10)



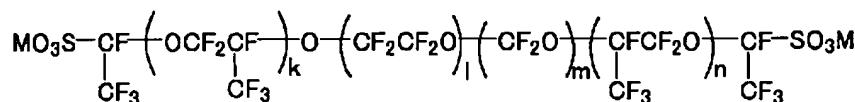
(11)



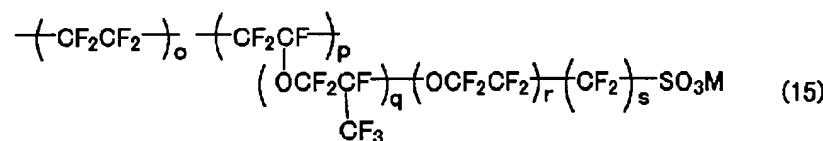
(12)



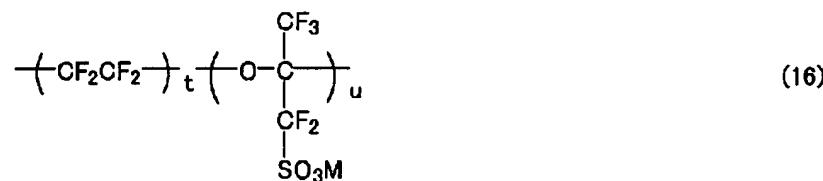
(13)



(14)



(15)



(16)

the inside of a formula, and a and b -- the integer of 0-20, and c, d, e, f, g, h, i, j, k, l, m and n -- the integer of 0-15 -- as for 0-100, and p and u, o and t show the alkylamine or alkanolamine by which, as for 1-100, and q, r and s, the integer of 0-15 was carried out, and, as for M, the fluorine permutation of a part or all of a monovalent hydrocarbon radical of a hydrogen atom was carried out. [ of carbon numbers 1-20 ]

[Claim 4] The pattern formation approach characterized by removing the above-mentioned light reflex prevention layer after forming the light reflex prevention layer which consists of a light reflex prevention film ingredient according to claim 1, 2, or 3 as the upper layer of a photoresist layer and exposing the above-mentioned resist layer through this light reflex prevention layer.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[Field of the Invention] Especially this invention relates to the approach of forming a resist pattern using the light reflex prevention film ingredient and this which make highly precise micro processing possible also on an irregular base in the photolithography which used the photoresist.

#### [0002]

[Description of the Prior Art] While detailed-ization of a pattern rule is called for with high integration and high-speed-izing of LSI in recent years, in the optical exposure used as a current general-purpose technique, the limitation of the essential resolution originating in the wavelength of the light source is approached.

[0003] As an exposure light used in the case of resist pattern formation, the optical exposure which makes the light source g line (436nm) or i line (365nm) of a mercury-vapor lamp is used widely, and has been confirmed as a means for the further detailed-izing by the approach of short-wavelength-izing exposure light. For this reason, instead of i line (365nm), the KrF excimer laser (248nm) of short wavelength came to be used for the mass-production process of 64 M bit (processing dimension is 0.25 micrometers or less) DRAM (dynamic random access memory) as the exposure light source. However, the light source of short wavelength is needed more for manufacture of degree-of-integration 256M and DRAM beyond 1G which need a still more detailed processing technique (a processing dimension is 0.2 micrometers or less), and the photolithography especially using an ArF excimer laser (193nm) has been examined.

[0004] In the phase in early stages of KrF lithography, the stepper of the combination of an achromatic lens or a reflecting optical system, and broadband light was developed. However, since the precision of the catoptric system of an achromatic lens or the aspheric surface was not enough, the homogeneous light and the combination of a dióptric-system lens became in use. half here -- in - wavelength exposure, the light which carries out incidence, and the reflected light from a base interfering, and generating a standing wave is the phenomenon known well for many years. The standing wave caused dimension fluctuation of the line breadth of a pattern etc., collapse of a configuration, etc.

[0005] On the other hand, use of the coherent homogeneous light made a standing wave and halation amplify further with short wavelength-ization.

[0006] Conventionally, the approach of putting an extinction agent into a resist ingredient, and the method (BARC law, JP,62-159143,A) of covering a resist layer top face (ARCOR law, JP,62-62520,A, JP,62-62521,A, JP,60-38821,A) and a base side with an antireflection film were proposed as an approach of stopping a standing wave. The ARCOR method is the approach of forming a transparent antireflection film in the resist layer upper part, and being an approach including the process which exfoliates after exposure, and forming a detailed pattern with high high degree of accuracy and doubling precision by the simple approach. If the perfluoroalkyl compound (a perfluoroalkyl polyether, perfluoro alkylamine) of a low refractive-index ingredient is used as an antireflection film, the reflected light of a resist-antireflection film interface will decrease sharply, and dimensional accuracy will improve.

[0007] However, although chlorofluocarbon etc. is used for the diluent for the above-mentioned perfluoroalkyl compound to control spreading thickness since compatibility with the organic substance is low, as for chlorofluocarbon, the use poses a problem from a viewpoint of current environmental preservation as everyone knows. Moreover, the above-mentioned compound has a problem in uniform membrane formation nature, and was not able to say that it was enough as an antireflection film. Moreover, the antireflection film had to be exfoliated by chlorofluocarbon before the development of a photoresist layer. Therefore, the demerit that must extend the system for

antireflection film exfoliation to equipment conventionally, and the cost of a chlorofluorocarbon system solvent increases considerably etc. and in respect of practical use was large.

[0008] When it is going to exfoliate an antireflection film without extension to equipment conventionally, exfoliating using a development unit is most desirable. It can be said that its antireflection film ingredient which can exfoliate easily with these solutions is desirable since the solution used in the development unit of a photoresist is pure water which is the alkali water solution which is a developer, and a rinse. Therefore, the pattern formation approach using much water-soluble antireflection film ingredient and these was proposed. For example, JP,6-273926,A, 6-289620, 7-160002, 7-181684, 7-234514, 7-295210, 7-333855, 8-44066, 8-95253, 8-179509, 8-292562, 8-320569, 9-50129, 9-90615, 9-236915, 9-258452, 9-258453, 9-291228, 9-325500, 10-3001, 10-17623, 10-69091, 11 No. -124531 official report, Patent 2643056th and a No. 2878150 or 2803549 official report are illustrated.

[0009] Here, the refractive index of the upper antireflection film for setting a standing wave to 0 has the ideal square root of the refractive index of a resist layer. Since the refractive index of the resist layer of a polyhydroxy styrene system used by KrF is 1.8, ideal value is 1.34. Since a ring is lost, generally compared with an aromatic series system polymer, as for the alicycle group system resist layer used for ArF, a refractive index falls. For example, in polyacrylate, it is set to 1.6 and ideal value falls even to 1.27. Although the ingredient with such a low refractive index is limited to the ingredient of a Teflon system, it is needed that the upper antireflection film is a water-soluble ingredient as above-mentioned at the time of alkali development since the direction which can exfoliate is advantageous in process. However, in order to make a hydrophobic high perfluoro system ingredient into water solubility very much, when the hydrophilic substituent was introduced, the refractive index increased and the value before and behind 1.5 was [ in / at the conventional thing / in KrF / 1.42 order and ArF ] a limitation. The effect of a standing wave is suppressed only in the combination of an extinction agent and the upper antireflection film, and it is becoming impossible therefore, to control a dimension by patterning 0.20 micrometers or less with KrF lithography. In ArF lithography, it is thought that decline in the further refractive index is needed for said reason if the effectiveness of the upper antireflection film can hardly be expected but management of line breadth will become severe by contraction of the further line breadth also in KrF in the present condition from now on.

[0010] The antireflection film prepared in a lower layer can acquire the high acid-resisting effectiveness to the antireflection film of the resist upper layer. The bottom of it can reduce the reflection from a base to 1% or less by setting the ingredient of the optimal refractive index (n value) and an absorbancy index (k value) as suitable thickness in the case of high reflective bases [, such as p-Si and aluminum, ], and the antireflection film of a substrate can demonstrate very big effectiveness. For example, as 1.8, if the refractive index of a resist layer sets it as the exposure wavelength of 248nm, n1.5, k0.55, and 55nm of thickness, it can do a reflection factor to 0.5% or less. However, when a level difference is in a substrate, the thickness of an antireflection film is sharply changed on a level difference. Although the acid-resisting effectiveness of the first base whose cross protection is strong 50-60nm is also so high since not only the absorption of light but cross protection is used for the acid-resisting effectiveness of a substrate, a reflection factor is sharply changed by fluctuation of thickness. the ingredient which raised the conformal nature which raised the molecular weight of the base polymer use for an antireflection film ingredient , and suppressed the thickness fluctuation on a level difference is also propose -- \*\*\*\* ( JP,10-69072,A ) -- if the molecular weight of a base polymer becomes high , since it said that it is limit to a level difference with comparatively low height , the problem the pinhole behind a spin coat becomes easy to generate , and the problem of it become impossible to filter arise , and omnipotent cannot demonstrate conformal nature .

[0011] Then, the thickness of an antireflection film is raised and, generally the approach fluctuation of the reflection factor by thickness fluctuation adopts comparatively small thickness (80nm or more) is taken. Moreover, the substrates of an antireflection film are transparent membranes, such as silicon oxide and a nitride, and though flattening of the front face of a transparent membrane was carried out by CMP etc. when a level difference was under the transparent membrane further, the part to which reflection becomes high appears. In order to stabilize a reflection factor also in this case, it is necessary to use thickness of an antireflection film as a thick film 80nm or more like the above-mentioned. However, if the antireflection film of a substrate is set as 80nm or more, a reflection factor will rise and the reflection which is a maximum of 4% will occur. In dimension control of micro-machining 0.20 micrometers or less, the reflection factor had to be made at least 2% or less, and the limitation is generated only with the antireflection film of a substrate. However, it is thought that it can decrease further by concomitant use with the upper antireflection film, and the further decline in the refractive index of the upper antireflection film is demanded.

[0012] Furthermore, the upper antireflection film has not only the function as an original antireflection film but the function as atmospheric isolation film after exposure or the function to prevent a development defect by raising compatibility with a developer, and is considered to become an ingredient more important future still.

[0013] As an antireflection film for ArF, there is a problem of not only the problem of the above-mentioned refractive index but permeability. As a result of this invention persons' examining many things, it turned out that strong absorption has most antireflection films developed for KrF to ArF light.

[0014] If there is absorption strong against the upper antireflection film, since light will not reach a lower layer resist, the problem that sensibility falls arises. Although it is known that aromatic series, such as a phenyl group, and unsaturated hydrocarbon radicals, such as a vinyl group, have strong absorption to ArF light, carboxylic amide etc. has strong absorption. For this reason, the amine salt of a carboxylic acid, the thing which added the fluorochemical surfactant or fluorine system polymer containing carboxylic amide, and has lowered the refractive index, or the thing which is using the polyvinyl pyrrolidone as a binder polymer carried out the knowledge of the ability not to use to ArF as a hydrophilic substituent.

[0015] Moreover, although using ethyleneoxide, propylene oxide, alcohol, an amine, etc. as a hydrophilic radical is also considered, it neutralized with the acid generated from the resist, and the amine became T-top profile, and other things were mixed with the resist and have caused mixing.

[0016] This invention was made in view of the above-mentioned situation, it is detailed, and dimensional accuracy and its doubling precision are high, and is simple, and does not have an environmental problem, either, and productivity is high and it aims at offering the formation approach of the light reflex prevention film ingredient for forming a resist pattern with sufficient repeatability, and the resist pattern using this.

[0017]

[The means for solving a technical problem and the gestalt of implementation of invention] In order that this invention persons may attain the above-mentioned purpose, as a result of inquiring wholeheartedly, fluorination alkylamine or alkanolamine, By using the light reflex prevention film containing the perfluoro compound which contains especially fluorination alkylamine or alkanolamine as a counter cation The reflected light in a resist layer front face was reduced without loss of incident light, and the fall of the pattern dimensional accuracy by optical multiple echo interference in a resist layer could be prevented, and, moreover, the knowledge of the ability to also perform exfoliation simple with water or an alkali developer was carried out. That is, according to examination of this invention persons, that it is effective adding a perfluoro amine as a counter cation of a hydrophilic substituent turned out to be decline in the further refractive index for the improvement in transparency in an ArF excimer laser. Although carboxylic amide and the amine salt of a carboxylic acid had absorption strong against 193nm as above-mentioned, the perfluoro amine salt of a carboxylic acid has small absorption, and the knowledge of a refractive index falling, when a fluorine content increases is carried out, and it came to make this invention.

[0018] therefore, with this invention suitable as base resin of the antireflection-film ingredient used for micro processing in production processes, such as a semiconductor device The water-soluble antireflection film ingredient containing the water-soluble polyperfluoro alkyl ingredient which has a sulfonyl group in a side chain, And it is a thing about the pattern formation approach suitable in case high energy lines, such as far ultraviolet rays, KrF excimer laser light (248nm), and ArF excimer laser light (193nm), are used as the exposure light source. (1) The water-soluble antireflection film ingredient characterized by including the alkylamine or alkanolamine by which the fluorine permutation of a part or all of a hydrogen atom of a hydrocarbon group was carried out, (2) The water-soluble antireflection film ingredient characterized by using as a principal component the perfluoro compound which contains the alkylamine or alkanolamine by which the fluorine permutation was carried out [ above-mentioned ] as a counter cation, (3) The light reflex prevention layer which consists of the above-mentioned light reflex prevention film ingredient as the upper layer of a photoresist layer is formed, and after exposing the above-mentioned resist layer through this light reflex prevention layer, the pattern formation approach characterized by removing the above-mentioned light reflex prevention layer is offered.

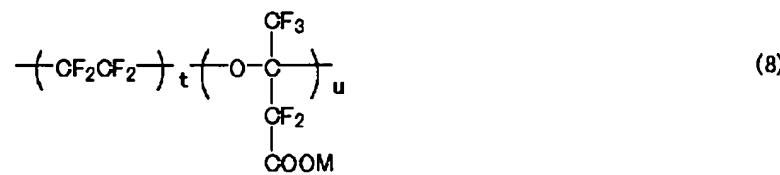
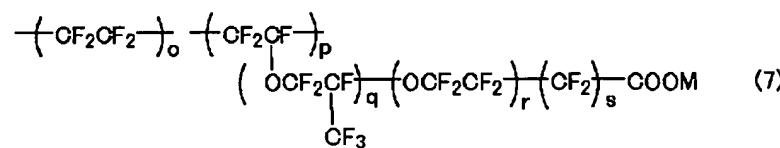
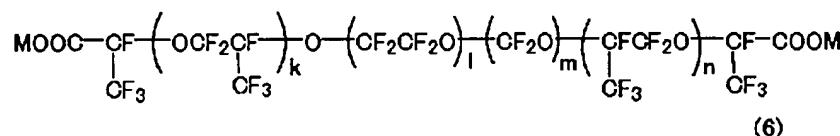
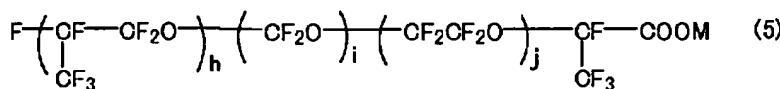
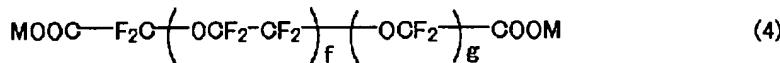
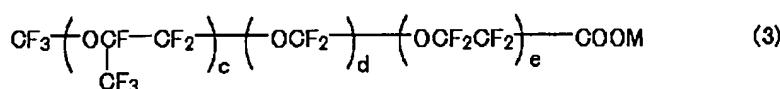
[0019] Hereafter, lessons is taken from this invention and it explains in more detail. As for the water-soluble antireflection film ingredient of this invention, it is desirable to use as a principal component the perfluoro compound with which a part or all of a hydrogen atom of a hydrocarbon group contains especially this alkylamine or alkanolamine by which the fluorine permutation was carried out as a counter cation including the alkylamine or alkanolamine by which the fluorine permutation was carried out.

[0020] As the above-mentioned alkylamine and alkanolamine, carbon numbers 1-20 and a thing with especially 1-10 may be desirable as a monovalent hydrocarbon radical, especially an alkyl group, and amines may be any of the 1st class, the 2nd class, and the 3rd class. As an example of the alkylamine by which the fluorine permutation was carried out, and alkanolamine, perfluoro triethylamine, perfluoro triethanolamine, perfluoro tripropylamine, perfluoro tributylamine, perfluoro pentylamine, trifluoro ethylamine, trifluoro propylamine, 4 and 4, and 4-trifluoro-DL-valine, 5 and 5, and 5-trifluoro-DL-leucine etc. is mentioned.

[0021] As the above-mentioned perfluoro compound, what is shown by following general formula (1) - (16) is mentioned.

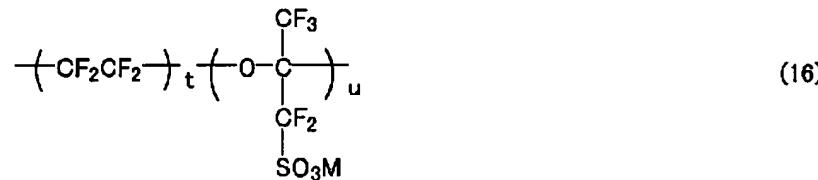
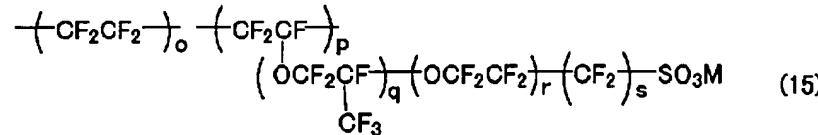
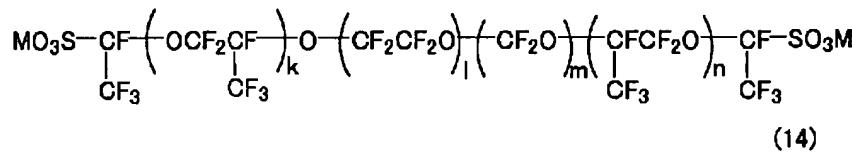
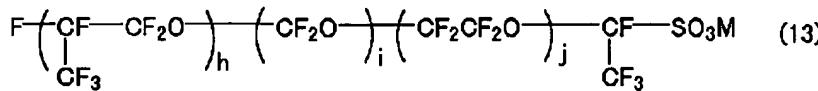
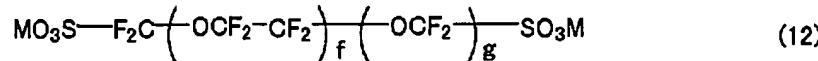
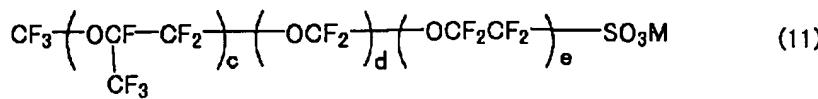
[0022]

[Formula 3]



[0023]

[Formula 4]



the inside of a formula, and a and b -- the integer of 0-20, and c, d, e, f, g, h, i, j, k, l, m and n -- the integer of 0-15 -- as for 0-100, and p and u, o and t show the alkylamine or alkanolamine by which, as for 1-100, and q, r and s, the integer of 0-15 was carried out, and, as for M, the fluorine permutation of a part or all of a monovalent hydrocarbon radical of a hydrogen atom was carried out. [ of carbon numbers 1-20 ]

[0024] Here, M shows the alkylamine or alkanolamine by which the fluorine permutation of a part or all of a hydrogen atom of the monovalent hydrocarbon radical of carbon numbers 1-20, especially an alkyl group was carried out, and the above-mentioned thing is illustrated.

[0025] Moreover, in a formula (1), (2), (9), and (10), in the integer of 0-20, especially 3-15, a formula (3), and (11), c, d, and e of a and b are the integers of 0-15, especially 0-10, and, as for c+d+e, it is desirable 1-10, and that it is especially 1-8. In a formula (4) and (12), f and g are the integers of 0-15, especially 0-10, and, as for f+g, it is desirable 1-10, and that it is especially 1-8. In a formula (5) and (13), h, i, and j are the integers of 0-15, especially 0-10, and, as for h+i+j, it is desirable 1-10, and that it is especially 1-8. In a formula (6) and (14), k, l (El), m, and n are the integers of 0-15, especially 0-10, and, as for k+l+m+n, it is desirable 1-10, and that it is especially 1-8.

[0026] In the polymer of a formula (7), (15) and (8), and (16), when referred to as p= 1, o is the integer of 0-50, especially 0-30, q, r, and s are the integers of 0-15, especially 0-10, and, as for q+r+s, it is desirable 1-20, and that it is especially 1-10. the case where u is set to 1 -- t -- 0-100 -- desirable -- 0-50 -- it is 0-30 still more preferably.

[0027] In addition, as for the alkylamine by which M was fluorinated, and alkanolamine, it is desirable for 0.01-10 mols to add to the carboxyl group or one mol of sulfonic groups of a perfluoro compound shown by general formula (1) - (16).

[0028] The antireflection-film ingredient of this invention of carrying out 0-300 weight section addition of various kinds of water-soluble polymers, for example, polyvinyl alcohol, polyacrylic acid, polymethacrylic acid, a polyvinyl

pyrrolidone, polyethylene oxide, an amylose, a dextran, a cellulose, the pullulan, etc. to the above-mentioned perfluoro compound 100 weight section is arbitrary in order to raise membrane formation nature.

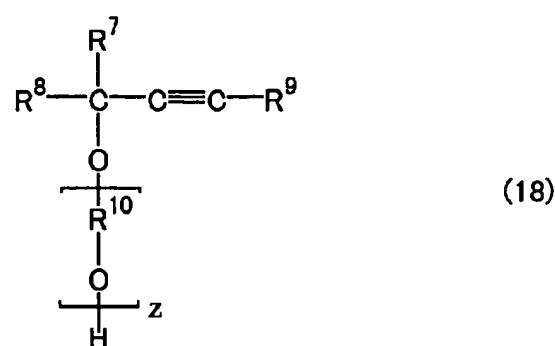
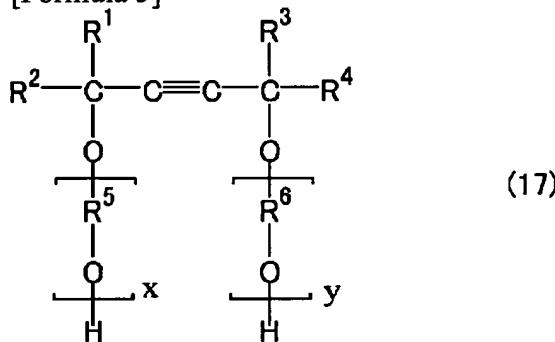
[0029] Into the antireflection film ingredient of this invention, the surfactant commonly used in order to raise spreading nature can be added. In addition, the addition can usually be made into an amount in the range which does not bar the effectiveness of this invention.

[0030] Here, as a surface active agent, perfluoroalkyl polyoxyethylene ethanol, fluorination alkyl ester, a perfluoro alkylamine oxide, a fluorine-containing ORGANO siloxane system compound, etc. are mentioned. For example, Fluorad "FC-430", "FC-431" (all are the Sumitomo 3M make), Sir chlorofluocarbon "S-141", "S-145", "S-381", "S-383" (all are the Asahi Glass Co., Ltd. make), A uni-dyne "DS-401", "DS-403", "DS-451" (all are the Daikin Industries, LTD. make), A megger fuck "F-8151", "F-171", "F-172", "F-173", "F-177" (all are the products made from Dainippon Ink Industry), "X-70-092", "X-70-093" (all are the Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make), etc. can be mentioned. Preferably, Fluorad "FC-430" (Sumitomo 3M make) and "X-70-093" (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make) are mentioned.

[0031] Moreover, a water-soluble antireflection-film ingredient tends to generate a bubble, and the detailed bubble of the micron unit called a microbubble is said to generate a pattern defect. In order to reduce a microbubble, the approach of adding a defoaming agent is common. As a defoaming agent for water solutions, although long-chain alcohols, such as natural oil fat, such as soybean oil, corn oil, olive oil, linseed oil, castor oil, and lard oil, amyl alcohol, and octyl alcohol, and silicone resin are generally known, these things are ingredients which hydration is low or are not hydrated at all. Although said ingredient is excellent in antifoam, when adding into a water-soluble ingredient and forming membranes by spin coating, coating nonuniformity arises and it cannot be formed to homogeneity. In order to form membranes to homogeneity by spin coating, a defoaming agent with high hydration is required. the acetylene series defoaming agent shown as a high defoaming agent of hydration in this invention by alcohols, such as a methanol, ethanol, isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, n-hexyl alcohol, and ethylene glycol, or the following general formula (17), and (18) -- \*\*\*\* for effective doses -- things are made.

[0032]

[Formula 5]



[0033] Here, the alkylene group of carbon numbers 1-10, x, and y and z of a hydrogen atom that R1, R2, R3, R4, R7, and R8 are the same respectively or of a different kind or the alkyl group of carbon numbers 1-20, and R5, R6 and R10 are the integers of 0-20.

[0034] In order to form a resist pattern using the light reflex prevention film ingredient of this invention, the lithography process which can adopt a well-known approach, for example, is shown in drawing 1 can perform. First, depending on (A) and the case, it prebakes by forming a photoresist layer 2 by the approach of a spin coat etc. on the base 1 upper layer, and the light reflex prevention film ingredient of this invention is applied by the approach of a spin coat etc. on this photoresist layer 2, it prebakes further depending on the case, and the light reflex prevention layer 3 is formed (B). The ultraviolet rays 4 with a wavelength of 180-500nm can be exposed by the reduced-projection-exposure method in the light reflex prevention layer 3 at a pattern configuration, namely, A part can be exposed in drawing 1 (C), subsequently the light reflex prevention layer 3 can be removed, and a resist pattern 5 can be formed by the approach of developing using a developer (D). After exposure, although postexposure JUABEKU (PEB) may be performed depending on the case, when a resist layer is a chemistry magnification mold resist layer, a PEB process becomes indispensable. In this case, PEB may be performed after removing a light reflex prevention layer, and a light reflex prevention layer may be removed after PEB.

[0035] In addition, pure water can be used as a diluent of a light reflex prevention film ingredient. Furthermore, use of the usual photoresist development unit is possible for removal of a light reflex prevention layer, and it can carry out a rinse with pure water, and if it is exfoliation after PEB, it can exfoliate in development and coincidence.

[0036] If the optical reduction effectiveness of the light reflex prevention film of this invention is explained with reference to drawing 2 and 3, as shown in drawing 2, only by forming the resist layer 2 in a base 1 here While the reflection Ir1 with incident light I0 remarkable at an air-resist interface takes place and the amount of incident light loses Since it is repeated that the light which entered in the resist layer 2 takes reflective Ir2 by the resist layer-base interface, and this reflected light Ir2 takes reflective Ir3 again by the resist layer-air interface, an optical multiple echo interference arises in a resist layer.

[0037] As shown in drawing 3, on the other hand, by forming the light reflex prevention film 3 of this invention on the resist layer 2 Since the reflection Ir4 by the air-light reflex prevention film interface of incident light I0 and the reflection Ir5 by the light reflex prevention film-resist layer interface can be reduced, loss of the amount of incident light decreases. Moreover, since the thickness of the light reflex prevention membrane layer 3 is set up so that the phase of light may become reverse, Ir6 and Ir7 are weakened mutually, and an optical multiplex interference within the resist layer 2 is controlled.

[0038] From the principle of acid resisting, a reflection factor decreases and the effect of a standing wave can be reduced, so that it will bring refractive-index n' of the light reflex prevention film close to  $\sqrt{n}$  and the thickness will be close brought by odd times  $\lambda/4n'$ , if wavelength of n and exposure light is set to  $\lambda$  for the refractive index to the exposure light of a resist.

[0039]

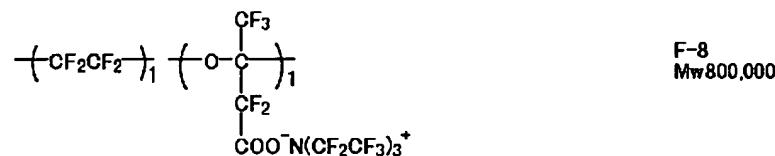
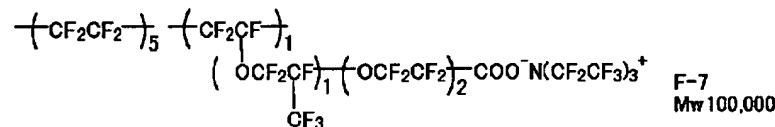
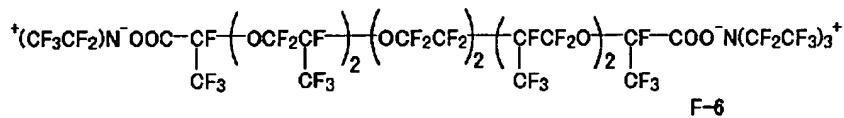
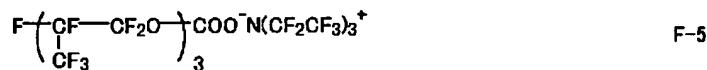
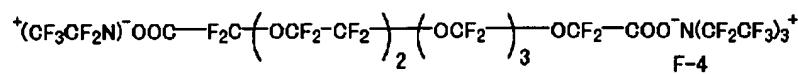
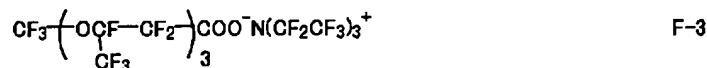
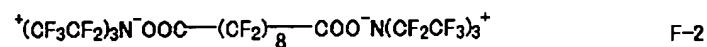
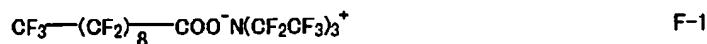
[Example] Although an example and the example of a comparison are shown and this invention is explained concretely hereafter, this invention is not restricted to the following example.

[0040] Polyvinyl alcohol of 1g [ of fluorine compounds of F1-F6, and F9-F14 shown in the [example of example and comparison] following ], molecular-weight 80 and 000, and 60% of saponification degrees 0.7g was enough dissolved in 40g of pure water, it filtered with the filter of 0.1-micrometer size, and the antireflection film solution was created. Moreover, 1g of fluorine high molecular compounds of following F7, and F8, F15, F16 and F17 was enough dissolved in 40g of pure water, it filtered with the filter of 0.1-micrometer size, and the antireflection film solution was created. As an example of a comparison, polyvinyl alcohol of 1g [ of fluorine compounds of F18-F23 shown below ], molecular-weight 80 and 000, and 60% of saponification degrees 0.7g was enough dissolved in 40g of pure water, it filtered with the filter of 0.1-micrometer size, and the antireflection film solution was created. Furthermore, following F24 and 1g of fluorine high molecular compounds shown by F25 were enough dissolved in 40g of pure water, it filtered with the filter of 0.1-micrometer size, and the antireflection film solution was created.

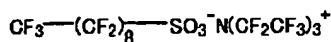
[0041] next, dispensing of the sample 1 is carried out on a 8 inch wafer, and a silicon wafer or a synthetic quartz wafer is first rotated for 20 seconds by 4,000rpm after that for 3 seconds by 300rpm -- making -- the antireflection film of 46nm of thickness -- forming -- a spectrum -- permeability was measured with thickness, the refractive index, and the spectrophotometer by ellipsometry. A result is shown in Tables 1 and 2. From this result, the antireflection film ingredient of this invention has checked high permeability and a low refractive index also not only in KrF but in ArF.

[0042]

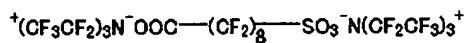
[Formula 6]



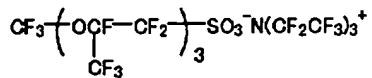
[0043]  
[Formula 7]



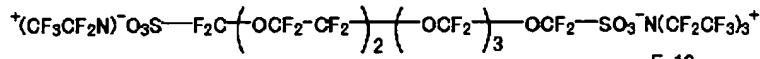
F-9



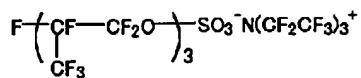
F-10



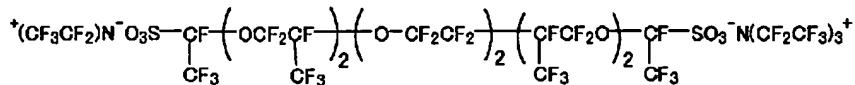
F-11



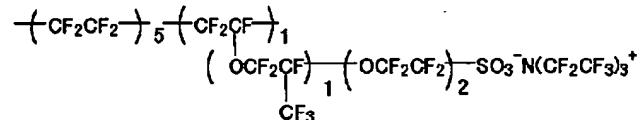
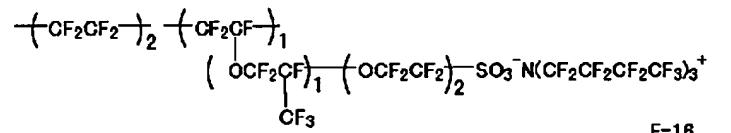
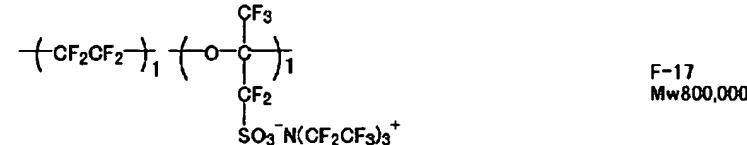
F-12



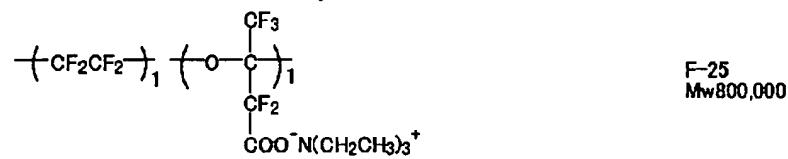
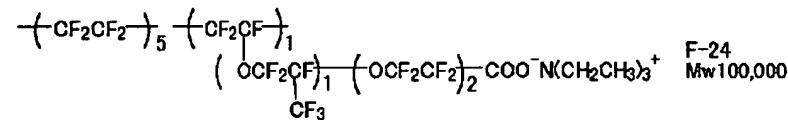
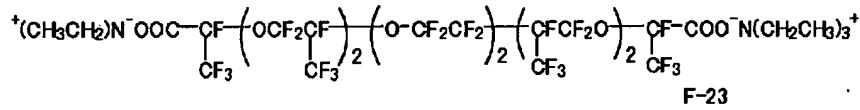
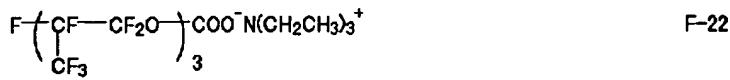
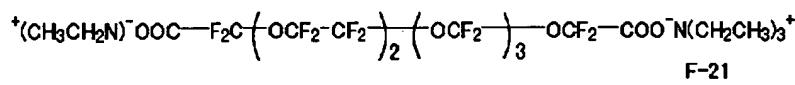
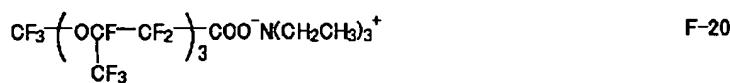
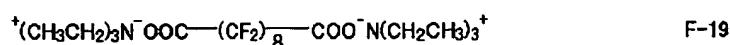
F-13



F-14

F-15  
Mw100,000F-16  
Mw100,000F-17  
Mw800,000

[0044]  
[Formula 8]



[0045]  
[Table 1]

反射防止用 フッ素材料	屈折率		透過率	
	248nm	193nm	248nm	193nm
F-1	1.40	1.56	98%	90%
F-2	1.41	1.58	98%	88%
F-3	1.38	1.50	98%	90%
F-4	1.41	1.58	98%	87%
F-5	1.39	1.50	98%	90%
F-6	1.39	1.50	98%	89%
F-7	1.37	1.49	98%	96%
F-8	1.38	1.60	98%	95%
F-9	1.40	1.67	98%	96%
F-10	1.42	1.59	98%	95%
F-11	1.38	1.50	98%	94%
F-12	1.40	1.58	97%	97%
F-13	1.38	1.51	97%	96%
F-14	1.39	1.60	98%	96%
F-15	1.33	1.42	98%	96%
F-16	1.32	1.41	98%	95%
F-17	1.32	1.42	98%	95%

[0046]

[Table 2]

反射防止用 フッ素材料	屈折率		透過率	
	248nm	193nm	248nm	193nm
F-18	1.43	1.60	98%	75%
F-19	1.44	1.62	98%	70%
F-20	1.43	1.55	98%	73%
F-21	1.46	1.65	98%	66%
F-22	1.43	1.58	98%	70%
F-23	1.44	1.53	98%	68%
F-24	1.42	1.52	98%	76%
F-25	1.41	1.53	98%	72%

[0047] Subsequently, the spin coat of the photoresist SEPR401 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make, 30%/micrometer of film transmission) for KrF lithography was carried out changing an engine speed on 8 inches Si base, and it was prebaked on the temperature of 100 degrees C, and the conditions for time amount 90 seconds. Dispensing of the antireflection-film solution which used F16 on it was carried out, the wafer was first rotated for 20 seconds by 4,000rpm after that for 3 seconds by 300rpm, and the antireflection film was formed.

[0048] KrF EKIE -- sima -- the pattern with which Rhine and tooth-space width of face are set to 0.20 micrometers by the laser stepper, respectively was exposed, postexposition JUABEKU was carried out in temperature [ of 110 degrees C ], and time amount 90 seconds after that, the developer of 2.38 % of the weight of tetramethylammonium hydroxide performed temperature of 23 degrees C, quiescence paddle development was performed in time amount 60 seconds, and the pure-water rinse was performed. A result is shown in drawing 4 . From the result of drawing 4 , it has checked that it was possible to stop the amplitude of the line breadth by the standing wave by using the antireflection film ingredient of this invention.

[0049]

[Effect of the Invention] The light reflex prevention film ingredient of this invention is detailed, and dimensional accuracy and its doubling precision are high, and it can form a resist pattern with sufficient repeatability.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

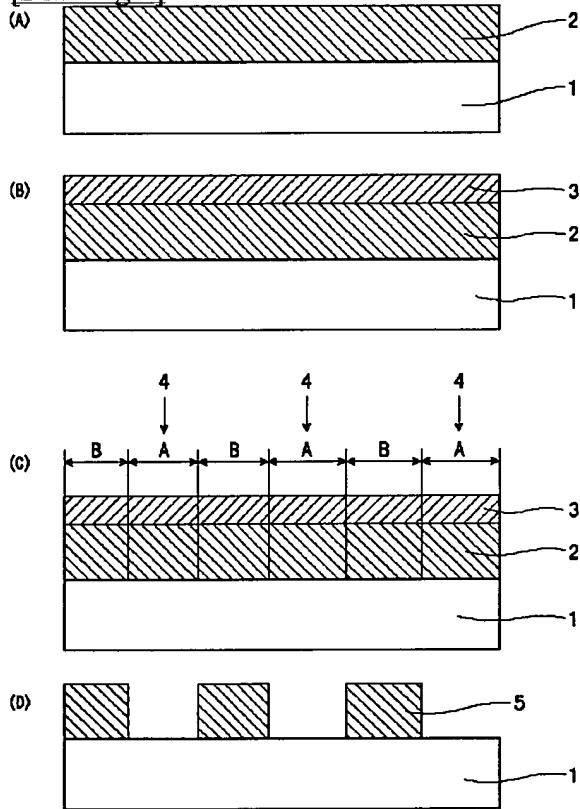
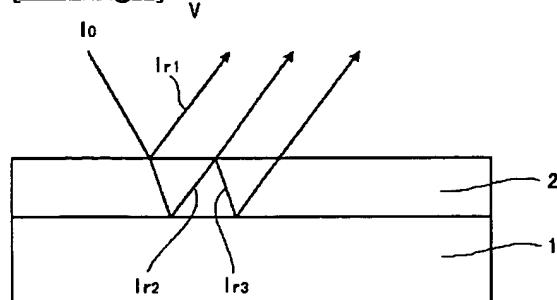
JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

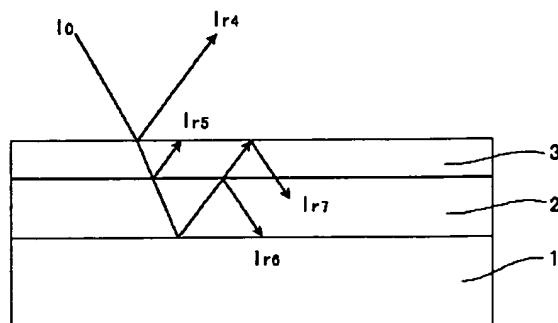
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

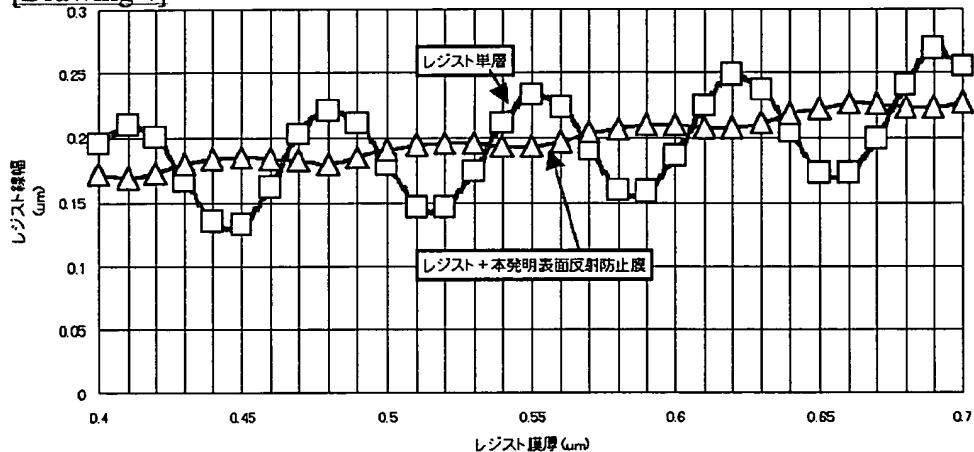
**DRAWINGS**

---

**[Drawing 1]****[Drawing 2]****[Drawing 3]**



[Drawing 4]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-133984

(P2001-133984A)

(43)公開日 平成13年5月18日 (2001.5.18)

(51)Int.Cl.

G 03 F 7/11  
H 01 L 21/027

識別記号

5 0 1

F I

G 03 F 7/11  
H 01 L 21/30

テ-マ-1\*(参考)

5 0 1 2 H 0 2 5  
5 7 4 5 F 0 4 6  
5 7 5

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全13頁)

(21)出願番号

特願平11-311095

(22)出願日

平成11年11月1日 (1999.11.1)

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 岐山 潤

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(74)代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

F ターム(参考) 2H025 AA02 AA03 AB16 AC08 AD03

BE00 BG00 DA20 DA34 FA17

5F046 PA01

(54)【発明の名称】 反射防止膜材料及びパターン形成方法

(57)【要約】

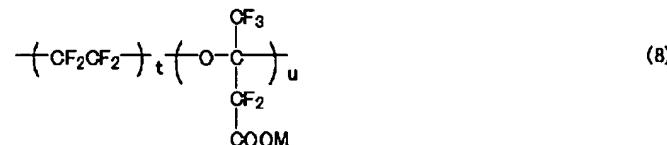
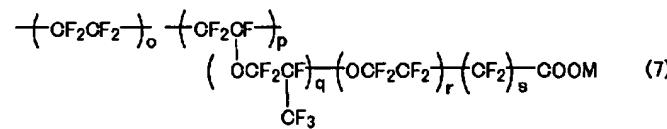
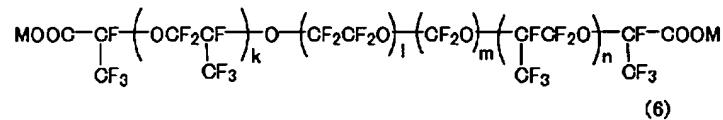
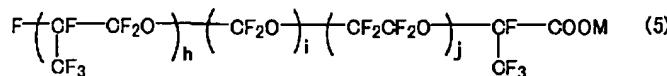
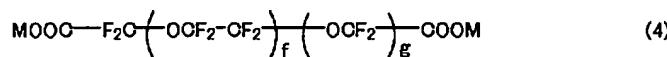
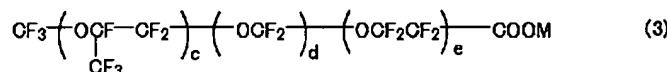
【解決手段】 炭化水素基の水素原子の一部又は全部が  
フッ素置換されたアルキルアミン又はアルカノールアミ  
ンを含むことを特徴とする水溶性反射防止膜材料。

【効果】 本発明の光反射防止膜材料は、微細寸法精  
度及び合わせ精度が高く、再現性よくレジストパターン  
を形成し得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化水素基の水素原子の一部又は全部がフッ素置換されたアルキルアミン又はアルカノールアミンを含むことを特徴とする水溶性反射防止膜材料。

【請求項2】 請求項1記載のフッ素置換されたアルキルアミンあるいはアルカノールアミンをカウンターカチ

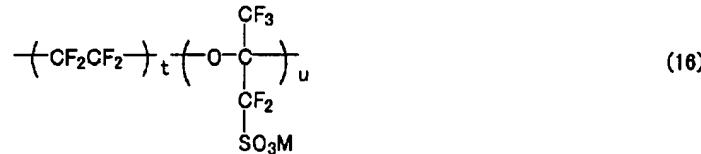
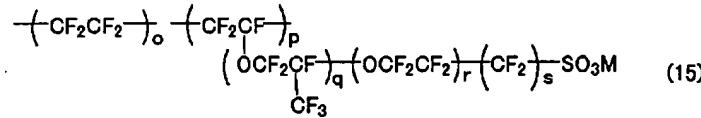
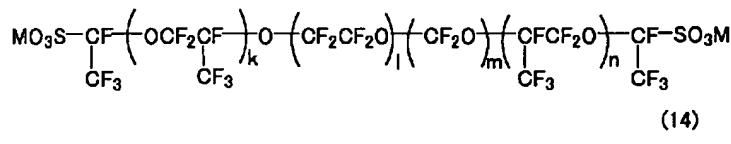
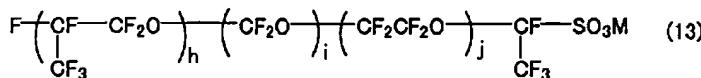
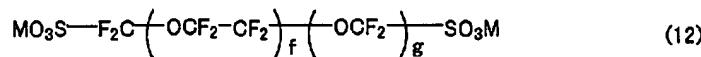
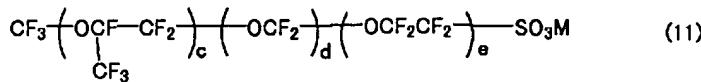


オンとして含むパーフルオロ化合物を主成分とすることを特徴とする水溶性反射防止膜材料。

【請求項3】 パーフルオロ化合物が下記一般式(1)～(16)で示されるものから選ばれる請求項2記載の水溶性反射防止膜材料。

【化1】

【化2】



(式中、a, bは0~20の整数、c, d, e, f, g, h, i, j, k, l, m, nは0~15の整数、o, tは0~100、p, uは1~100、q, r, sは0~15の整数、Mは炭素数1~20の1価炭化水素基の水素原子の一部又は全部がフッ素置換されたアルキルアミンあるいはアルカノールアミンを示す。)

【請求項4】 フォトレジスト層の上層として請求項1, 2又は3記載の光反射防止膜材料からなる光反射防止層を形成し、この光反射防止層を介して上記レジスト層を露光した後に上記光反射防止層を除去することを特徴とするパターン形成方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特にフォトレジストを用いたフォトリソグラフィーにおいて、凹凸のある基盤上にも高精度の微細加工を可能にする光反射防止膜材料及びこれを用いてレジストパターンを形成する方法に関する。

##### 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている中、現在汎用技術として用いられている光露光では、光源の波長に由来する本質的な解

像度の限界に近づきつつある。

【0003】 レジストパターン形成の際に使用する露光光として、水銀灯のg線(436nm)もしくはi線(365nm)を光源とする光露光が広く用いられており、更なる微細化のための手段として、露光光を短波長化する方法が有効とされてきた。このため、64Mビット(加工寸法が0.25μm以下)DRAM(ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー)の量産プロセスには、露光源としてi線(365nm)に代わって短波長のKrFエキシマレーザー(248nm)が利用されるようになった。しかし、更に微細な加工技術(加工寸法が0.2μm以下)を必要とする集積度256M及び1G以上のDRAMの製造には、より短波長の光源が必要とされ、特にArFエキシマレーザー(193nm)を用いたフォトリソグラフィーが検討されていく。

【0004】 KrFリソグラフィーの初期の段階において、色消しレンズ、あるいは反射光学系などと、プロードバンド光との組み合わせのステッパーが開発された。しかしながら、色消しレンズあるいは非球面の反射光学系の精度が十分でなかったことから、単色光と屈折光学系レンズの組み合わせが主流になった。ここで、半一波長露光において、入射する光と、基盤からの反射光とが

干渉し、定在波を発生することは古くからよく知られた現象である。定在波は、パターンの線幅などの寸法変動や、形状の崩れなどを引き起こした。

【0005】一方、コヒーレントな単色光の使用は、短波長化と共に定在波やハレーションを更に増幅させた。

【0006】従来、定在波を抑える方法として、レジスト材料に吸光剤を入れる方法、レジスト層上面(ARC OR法、特開昭62-62520号、特開昭62-62521号、特開昭60-38821号公報)や基盤面に反射防止膜を敷く方法(BARC法、特開昭62-159143号公報)が提案された。ARC OR法はレジスト層上部に透明な反射防止膜を形成し、露光後剥離する工程を含む方法であり、その簡便な方法で微細かつ高精度及び合わせ精度の高いパターンを形成する方法である。反射防止膜として低屈折率材料のパーフルオロアルキル化合物(パーフルオロアルキルポリエーテル、パーフルオロアルキルアミン)を用いると、レジスト-反射防止膜界面の反射光が大幅に低減し、寸法精度が向上する。

【0007】しかし、上記パーフルオロアルキル化合物は、有機物との相溶性が低いことから、塗布膜厚を制御するための希釈液にはフロンなどが用いられているが、周知の通りフロンは現在環境保全の観点からその使用が問題となっている。また、上記化合物は均一な成膜性に問題があり、反射防止膜としては十分であるとはいえないかった。また、フォトレジスト層の現像前に、反射防止膜をフロンで剥離しなければならなかった。そのため、従来装置に反射防止膜剥離用のシステムの増設をしなければならず、フロン系溶剤のコストがかなりかさむなどと実用面でのデメリットが大きかった。

【0008】従来装置に増設なしで反射防止膜の剥離を行おうとすると、現像ユニットを使って剥離を行うのが最も望ましい。フォトレジストの現像ユニットで用いられる溶液は、現像液であるアルカリ水溶液と、リノン液である純水であるので、これらの溶液で容易に剥離できる反射防止膜材料が望ましいといえる。そのため、数多くの水溶性の反射防止膜材料及びこれらを用いるパターン形成方法が提案された。例えば特開平6-273926、6-289620、7-160002、7-181684、7-234514、7-295210、7-33855、8-44066、8-95253、8-179509、8-292562、8-320569、9-50129、9-90615、9-236915、9-258452、9-258453、9-291228、9-325500、10-3001、10-17623、10-69091、11-124531号公報、特許第2643056、2878150、2803549号公報が例示される。

【0009】ここで、定在波を0にするための上層反射防止膜の屈折率は、レジスト層の屈折率の平方根が理想

的である。KrFで用いられているポリヒドロキシチレン系のレジスト層の屈折率は1.8であるため、理想値が1.34である。ArFで用いられている脂環族系レジスト層は、芳香環がなくなるため、一般的に芳香族系ポリマーに比べて屈折率が低下する。例えば、ポリアクリレートでは1.6となり、理想値が1.27にまで低下する。このような低い屈折率を持つ材料は、テフロン系の材料に限定されるが、上層反射防止膜はアルカリ現像時に剥離が可能な方がプロセス的に有利であるため、前述の通り、水溶性材料であることが必要となる。しかし、非常に疎水性の高いパーフルオロ系材料を水溶性にするために、親水性置換基を導入すると、屈折率が増加し、従来のものでは、KrFでは1.42前後、ArFにおいては1.5前後の値が限界であった。従って、KrFリソグラフィーで、0.20μm以下のパターニングでは、吸光剤と上層反射防止膜の組み合わせだけでは定在波の影響を抑えて寸法を制御することができなくなっている。ArFリソグラフィーにおいては、前記理由により、現状では、上層反射防止膜の効果は殆ど期待できず、KrFにおいても今後更なる線幅の縮小により線幅の管理が厳しくなってくると、更なる屈折率の低下が必要になってくると考えられる。

【0010】レジスト上層の反射防止膜に対して、下層に設ける反射防止膜は、高い反射防止効果を得ることができる。下地の反射防止膜は、その下がp-SiやAlなどの高反射基盤の場合では、最適な屈折率(n値)、吸光係数(k値)の材料を適切な膜厚に設定することによって、基盤からの反射を1%以下に低減でき、極めて大きな効果を発揮することができる。例えば、レジスト層の屈折率が1.8として、露光波長248nm、n1.5、k0.55、膜厚55nmに設定すると、反射率を0.5%以下にできる。しかしながら、下地に段差がある場合は、段差上で反射防止膜の膜厚が大きく変動する。下地の反射防止効果は、光の吸収だけでなく、干渉効果も利用しているため、干渉効果が強い50~60nmの第一底辺はそれだけ反射防止効果も高いが、膜厚の変動によって大きく反射率が変動する。反射防止膜材料に用いるベースポリマーの分子量を上げて段差上の膜厚変動を抑えたコンフォーマル性を高めた材料も提案されている(特開平10-69072号公報)が、ベースポリマーの分子量が高くなると、スピンドルコート後のピンホールが発生し易くなる問題や、渋過できなくなるといった問題が生じ、また、コンフォーマル性が発揮できるのは比較的高さの低い段差に限定されるといったこともあり、万能ではない。

【0011】そこで、反射防止膜の膜厚を上げて、膜厚変動による反射率の変動が比較的小さい膜厚(80nm以上)を採用する方法が一般的に採られる。また、反射防止膜の下地がシリコン酸化膜や窒化膜などの透明膜で、更にその透明膜の下に段差がある場合、透明膜の表

面がC M Pなどで平坦化されていたとしても、反射が高くなる部分が出現する。この場合も、反射率を安定化するために、前述と同様反射防止膜の膜厚を80 nm以上の厚膜にする必要がある。しかしながら、下地の反射防止膜を80 nm以上に設定すると、反射率が上昇し、最大4%の反射が起きる。0.20 μm以下の超微細加工の寸法制御においては反射率を少なくとも2%以下にしなければならず、下地の反射防止膜だけでは限界が生じている。しかしながら、上層の反射防止膜との併用で更に低減できると考えられ、上層反射防止膜の屈折率の異なる低下が要求されているのである。

【0012】更に、上層反射防止膜は、本来の反射防止膜としての機能だけでなく、露光後の環境遮断膜としての機能、あるいは現像液との親和性を上げることによって現像欠陥を防止するといった機能も有しております、今後ますます重要な材料になってくると思われる。

【0013】Ar F用の反射防止膜としては、前述の屈折率の問題だけでなく、透過率の問題がある。本発明者らが種々検討した結果、Kr F用に開発された反射防止膜の殆どがAr F光に対して強い吸収があることがわかった。

【0014】上層反射防止膜に強い吸収があれば、下層レジストに光が到達しないため、感度が低下するという問題が生じる。フェニル基などの芳香族や、ビニル基などの不飽和炭化水素基がAr F光に対して強い吸収を持つことは知られているが、カルボン酸アミドなども強い吸収を持つ。このため、親水性置換基としてカルボン酸のアミン塩や、カルボン酸アミドを含むフッ素系界面活性剤あるいはフッ素系ポリマーを添加し屈折率を下げているもの、あるいはポリビニルビロリドンをバインダーポリマーとして使っているものはAr Fには使えないことを知見した。

【0015】また、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドや、アルコール、アミンなどを親水性基として使うことも考えられるが、アミンはレジストから発生した酸と中和して、T-トッププロファイルになり、他のものはレジストと混合してミキシングを起してしまった。

【0016】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、微細寸法精度及び合わせ精度が高く、簡便かつ環境問題もなく、生産性が高く、再現性よくレジストパターンを形成するための光反射防止膜材料及びこれを用いたレジストパターンの形成方法を提供することを目的とする。

#### 【0017】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、フッ素化アルキルアミン又はアルカノールアミン、特にフッ素化アルキルアミン又はアルカノールアミンをカウンターカチオンとして含むパーカルオロ化合物

を含む光反射防止膜を使用することにより、入射光の損失なしにレジスト層表面での反射光を低減し、かつレジスト層での光多重反射干渉によるパターン寸法精度の低下を防止し得、しかも、水、あるいはアルカリ現像液で剥離も簡便に行うことができるることを知見した。即ち、本発明者らの検討によると、更なる屈折率の低下と、Ar Fエキシマレーザーにおける透明性向上のためパーカルオロアミンを親水性置換基のカウンターカチオンとして添加するのが効果的であることがわかった。カルボン酸アミドやカルボン酸のアミン塩は、前述の通り193 nmに強い吸収を持つが、カルボン酸のパーカルオロアミン塩は吸収が小さく、また、フッ素含有量が増えることによって、屈折率が低下することを知見し、本発明をなすに至った。

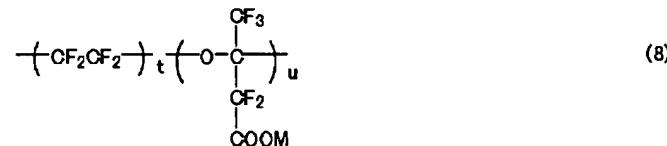
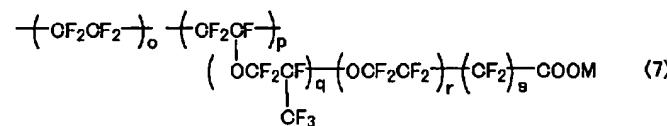
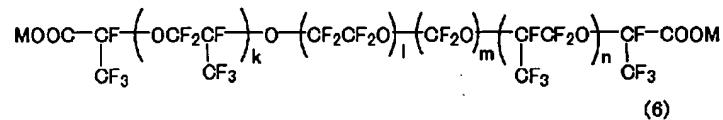
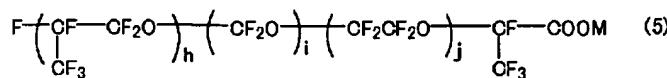
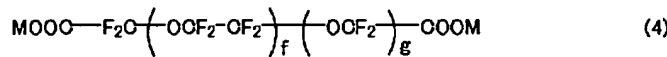
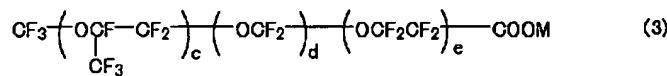
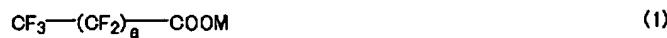
【0018】従って、本発明は、半導体素子などの製造工程における微細加工に用いられる反射防止膜材料のベース樹脂として好適な、側鎖にスルホニル基を持つ水溶性ポリパーカルオロアルキル材料を含む水溶性反射防止膜材料、及び遠紫外線、Kr Fエキシマレーザー光(248 nm)、Ar Fエキシマレーザー光(193 nm)などの高エネルギー線を露光源として用いる際に好適なパターン形成方法に関するもので、(1)炭化水素基の水素原子の一部又は全部がフッ素置換されたアルキルアミン又はアルカノールアミンを含むことを特徴とする水溶性反射防止膜材料、(2)上記フッ素置換されたアルキルアミンあるいはアルカノールアミンをカウンターカチオンとして含むパーカルオロ化合物を主成分とする水溶性反射防止膜材料、(3)フォトレジスト層の上層として上記光反射防止膜材料からなる光反射防止層を形成し、この光反射防止層を介して上記レジスト層を露光した後に上記光反射防止層を除去することを特徴とするパターン形成方法を提供する。

【0019】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明の水溶性反射防止膜材料は、炭化水素基の水素原子の一部又は全部がフッ素置換されたアルキルアミン又はアルカノールアミンを含むものであり、特にこのフッ素置換されたアルキルアミン又はアルカノールアミンをカウンターカチオンとして含むパーカルオロ化合物を主成分とすることが好ましい。

【0020】上記アルキルアミン、アルカノールアミンとしては、1価炭化水素基、特にアルキル基として炭素数1~20、特に1~10を持つものが好ましく、またアミンは1級、2級、3級のいずれであってもよい。フッ素置換されたアルキルアミン、アルカノールアミンの具体例としては、パーカルオロトリエチルアミン、パーカルオロトリエタノールアミン、パーカルオロトリプロピルアミン、パーカルオロトリブチルアミン、パーカルオロベンチルアミン、トリフルオロエチルアミン、トリフルオロプロピルアミン、4,4,4-トリフルオロ-DL-バリン、5,5,5-トリフルオロ-DL-レウ

シンなどが挙げられる。

【0021】上記パーフルオロ化合物としては、下記一般式(1)～(16)で示されるものが挙げられる。

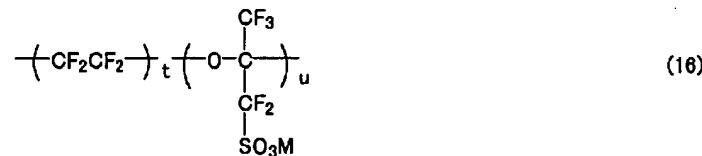
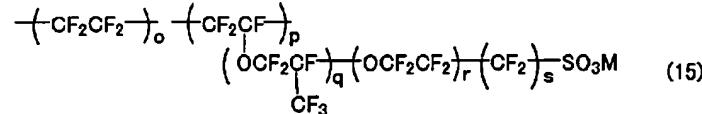
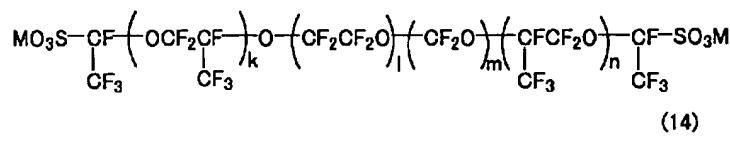
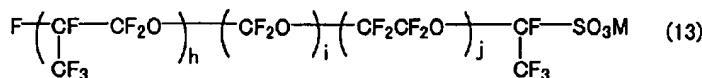
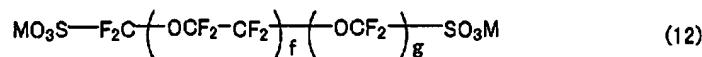
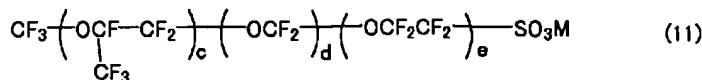


【0023】

【化4】

【0022】

【化3】



(式中、a, bは0~20の整数、c, d, e, f, g, h, i, j, k, l, m, nは0~15の整数、o, tは0~100、p, uは1~100、q, r, sは0~15の整数、Mは炭素数1~20の1価炭化水素基の水素原子の一部又は全部がフッ素置換されたアルキルアミンあるいはアルカノールアミンを示す。)

【0024】ここで、Mは、炭素数1~20の1価炭化水素基、特にアルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素置換されたアルキルアミン又はアルカノールアミンを示し、上記したものが例示される。

【0025】また、式(1)、(2)、(9)、(10)において、a, bは0~20、特に3~15の整数、式(3)、(11)において、c, d, eは0~15、特に0~10の整数であり、c+d+eは1~10、特に1~8であることが好ましい。式(4)、(12)において、f, gは0~15、特に0~10の整数であり、f+gは1~10、特に1~8であることが好ましい。式(5)、(13)において、h, i, jは0~15、特に0~10の整数であり、h+i+jは1~10、特に1~8であることが好ましい。式(6)、(14)において、k, l(エル), m, nは0~15、特に0~10の整数であり、k+l+m+nは1~10、特に1~8であることが好ましい。

【0026】式(7)、(15)及び(8)、(16)のポリマーにおいて、p=1としたときにoは0~50、特に0~30の整数であり、q, r, sは0~15、特に0~10の整数であり、q+r+sは1~20、特に1~10であることが好ましい。uを1とした場合、tは0~100、好ましくは0~50、更に好ましくは0~30である。

【0027】なお、Mのフッ素化されたアルキルアミン、アルカノールアミンは、一般式(1)~(16)で示されるパーフルオロ化合物のカルボキシル基あるいはスルホン酸基1モルに対して0.01~10モル添加することが望ましい。

【0028】本発明の反射防止膜材料は、成膜性を向上させるために各種の水溶性ポリマー、例えばポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、アミロース、デキストラン、セルロース、アルランなどを上記パーフルオロ化合物100重量部に対して0~300重量部添加することは任意である。

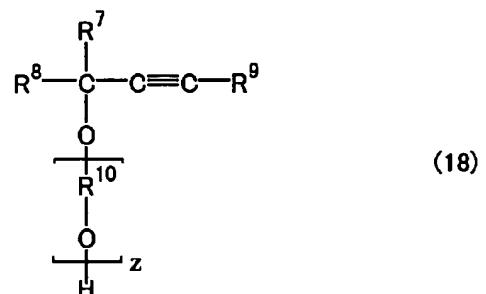
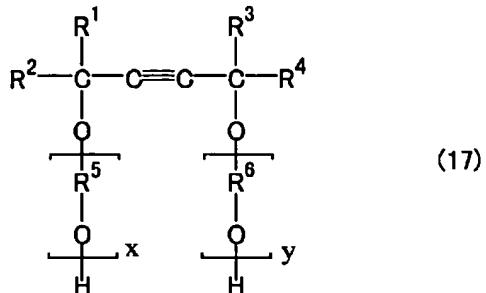
【0029】本発明の反射防止膜材料には、塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、その添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができます。

【0030】ここで、界面活性剤としては、パーカルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーカルオロアルキルアミノキサイド、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフローラード「FC-430」、「FC-431」(いずれも住友スリーエム(株)製)、サーフロン「S-141」、「S-145」、「S-381」、「S-383」(いずれも旭硝子(株)製)、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」(いずれもダイキン工業(株)製)、メガファック「F-8151」、「F-171」、「F-172」、「F-173」、「F-177」(いずれも大日本インキ工業(株)製)、「X-70-092」、「X-70-093」(いずれも信越化学工業(株)製)等を挙げることができる。好ましくは、フローラード「FC-430」(住友スリーエム(株)製)、「X-70-093」(信越化学工業(株)製)が挙げられる。

【0031】また、水溶性反射防止膜材料は、泡を発生し易く、マイクロバブルと呼ばれるミクロン単位の微細な泡がパターン欠陥を発生させるといわれている。マイクロバブルを低減させるためには、消泡剤を添加する方法が一般的である。水溶液用の消泡剤としては、大豆油、コーン油、オリーブ油、アマニ油、ヒマシ油、ラード油などの天然油脂類、アミルアルコール、オクチルアルコールなどの長鎖アルコール類、シリコーン樹脂類などが一般的に知られているが、これらのものは、水和性が低い、あるいは全く水和しない材料である。前記材料は、消泡性に優れるが、水溶性材料に添加して、スピンドルティングで成膜するときに、塗りムラが生じ、均一に成膜できない。スピンドルティングにより均一に成膜するためには、水和性が高い消泡剤が必要である。本発明において、水和性の高い消泡剤として、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、n-ヘキシルアルコール、エチレングリコールなどのアルコール類、又は下記一般式(17)、(18)で示されるアセチレン系消泡剤を効果量用いることができる。

### 【0032】

【化5】



【0033】ここで、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>はそれぞれ同一又は異種の水素原子あるいは炭素数1～20のアルキル基、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>10</sup>は炭素数1～10のアルキレン基、x、y、zは0～20の整数である。

【0034】本発明の光反射防止膜材料を用いてレジストパターンを形成するためには、公知の方法を採用し得、例えば図1に示すリソグラフィー工程により行うことができる。まず、基盤1上層上にスピンドルティング等の方法でフォトレジスト層2を形成し(A)、場合によってはプリベークを行い、このフォトレジスト層2の上に本発明の光反射防止膜材料をスピンドルティング等の方法で塗布して、場合によっては更にプリベークを行い、光反射防止層3を形成する(B)。光反射防止層3に波長180～500nmの紫外線4を縮小投影露光法によりパターン形状に露光し、即ち図1(C)においてA部分を露光し、次いで光反射防止層3を除去し、現像液を用いて現像する方法によりレジストパターン5を形成することができる(D)。露光後、場合によってはポストエクスピュアーベーク(PEB)を行ってもよいが、レジスト層が化学增幅型レジスト層である場合は、PEB工程が必須となる。この場合、光反射防止層を除去後、PEBを行ってもよく、PEB後、光反射防止層を除去してもよい。

【0035】なお、光反射防止膜材料の希釈液としては、純水を使うことができる。更に、光反射防止層の除去は、通常のフォトレジスト現像ユニットの利用が可能であり、純水でリーンスすることができるし、PEB後の剥離であれば現像と同時に剥離することができる。

【0036】ここで、本発明の光反射防止膜の光低減効果について図2、3を参照して説明すると、図2に示す

よう、基盤1にレジスト層2を形成しただけでは、入射光I<sub>0</sub>が空気-レジスト界面でかなりの反射I<sub>r1</sub>が起り、入射光量が損失すると共に、レジスト層2内に入った光がレジスト層-基盤界面で反射I<sub>r2</sub>し、この反射光I<sub>r2</sub>がレジスト層-空気界面で再度反射I<sub>r3</sub>することが繰り返されるため、レジスト層で光多重反射干渉が生じる。

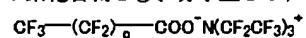
【0037】これに対して、図3に示すように、レジスト層2上に本発明の光反射防止膜3を形成することにより、入射光I<sub>0</sub>の空気-光反射防止膜界面での反射I<sub>r4</sub>、光反射防止膜-レジスト層界面での反射I<sub>r5</sub>を低減し得るので入射光量の損失が減少し、またI<sub>r6</sub>とI<sub>r7</sub>は光の位相が逆になるように光反射防止膜層3の膜厚が設定されているので、互いに弱め合い、レジスト層2内での光多重干渉が抑制される。

【0038】反射防止の原理から、レジストの露光光に対する屈折率をn、露光光の波長をλとすると、光反射防止膜の屈折率n'を $\sqrt{n}$ 、その膜厚を $\lambda/4n'$ の奇数倍に近づけるほど、反射率が低減し、定在波の影響を低減できる。

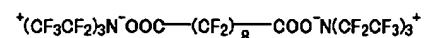
【0039】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

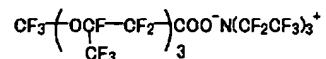
【0040】【実施例、比較例】下記に示すF1～F6、F9～F14のフッ素化合物1g、分子量80,000



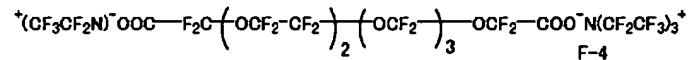
F-1



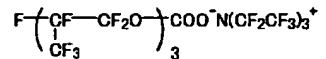
F-2



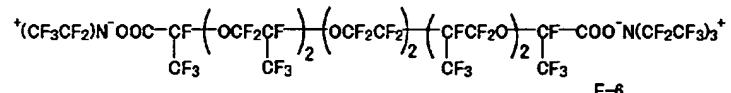
F-3



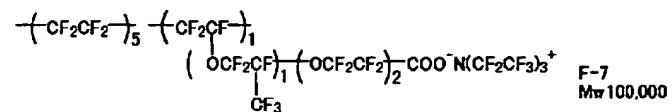
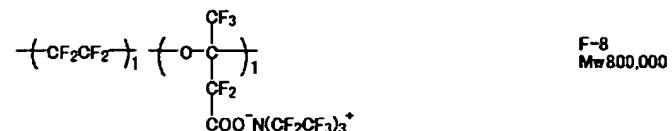
F-4



F-5



F-6

F-7  
Mw 100,000F-8  
Mw 800,000

【0043】

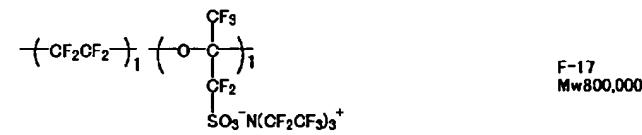
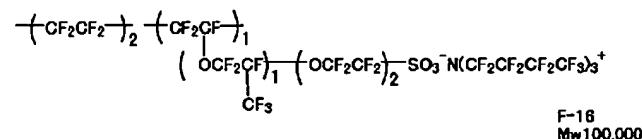
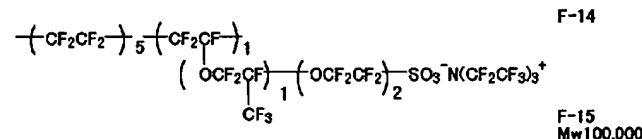
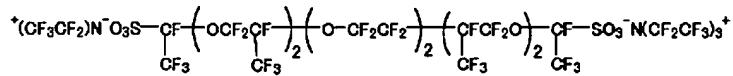
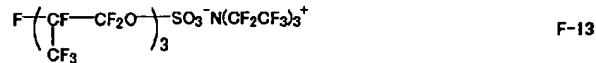
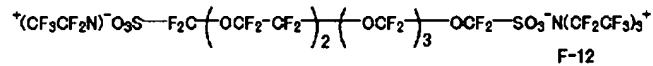
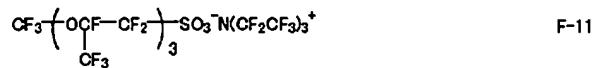
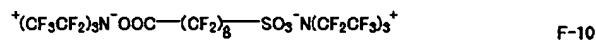
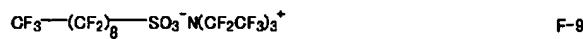
0.0、鹹化度60%のポリビニルアルコール0.7gを純水40gに十分溶解し、0.1μmサイズのフィルターで済過して反射防止膜溶液を作成した。また、下記F7、F8、F15、F16、F17のフッ素高分子化合物1gを純水40gに十分溶解し、0.1μmサイズのフィルターで済過して反射防止膜溶液を作成した。比較例としては、下記に示すF18～F23のフッ素化合物1g、分子量80,000、鹹化度60%のポリビニルアルコール0.7gを純水40gに十分溶解し、0.1μmサイズのフィルターで済過して反射防止膜溶液を作成した。更に、下記F24、F25で示されるフッ素高分子化合物1gを純水40gに十分溶解し、0.1μmサイズのフィルターで済過して反射防止膜溶液を作成した。

【0041】次に、8インチウェハー上にサンプル1をディスペンスし、はじめに300rpmで3秒間、その後4,000rpmで20秒間シリコンウェハーあるいは合成石英ウェハーを回転させ、膜厚46nmの反射防止膜を形成し、分光エリプソメトリで膜厚と屈折率、分光光度計で透過率を測定した。結果を表1、2に示す。この結果より、本発明の反射防止膜材料は、KrFだけでなく、ArFにおいても高い透過率と、低い屈折率が確認できた。

【0042】

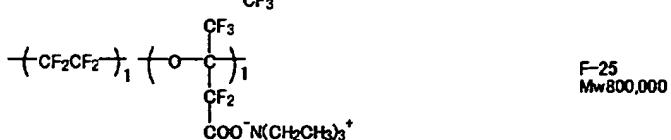
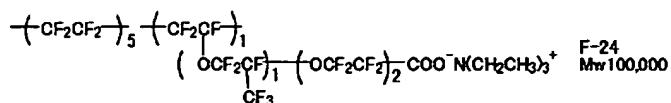
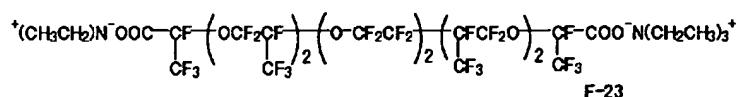
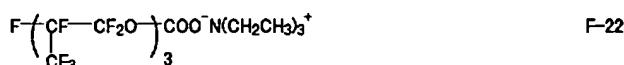
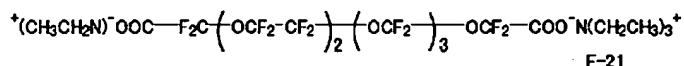
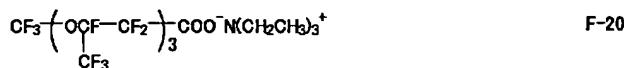
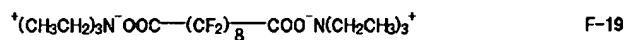
【化6】

【化7】



[0044]

【化8】



【0045】

【表1】

反射防止用 フッ素材料	屈折率		透過率	
	248nm	193nm	248nm	193nm
F-1	1.40	1.56	98%	90%
F-2	1.41	1.58	98%	88%
F-3	1.38	1.50	98%	90%
F-4	1.41	1.58	98%	87%
F-5	1.39	1.50	98%	90%
F-6	1.39	1.50	98%	89%
F-7	1.37	1.49	98%	98%
F-8	1.38	1.50	98%	96%
F-9	1.40	1.57	98%	98%
F-10	1.42	1.59	98%	95%
F-11	1.38	1.50	98%	94%
F-12	1.40	1.58	97%	97%
F-13	1.38	1.51	97%	96%
F-14	1.39	1.50	98%	96%
F-15	1.33	1.42	98%	96%
F-16	1.32	1.41	98%	95%
F-17	1.32	1.42	98%	95%

【0046】

【表2】

反射防止用 フッ素材料	屈折率		透過率	
	248nm	193nm	248nm	193nm
F-18	1.43	1.60	98%	75%
F-19	1.44	1.62	98%	70%
F-20	1.43	1.55	98%	73%
F-21	1.46	1.65	98%	66%
F-22	1.43	1.58	98%	70%
F-23	1.44	1.53	98%	68%
F-24	1.42	1.52	98%	76%
F-25	1.41	1.53	98%	72%

【0047】次いで、KrFリソグラフィー用フォトレストSEPR401（信越化学工業（株）製、膜透過率30%/μm）を、8インチのSi基盤上に回転数を

変えながらスピンドルコートし、温度100℃、時間90秒の条件でアリベーキングした。その上にF16を用いた反射防止膜溶液をディスペンスし、はじめに300rpmで

3秒間、その後4,000 rpmで20秒間ウェハーを回転させ、反射防止膜を形成した。

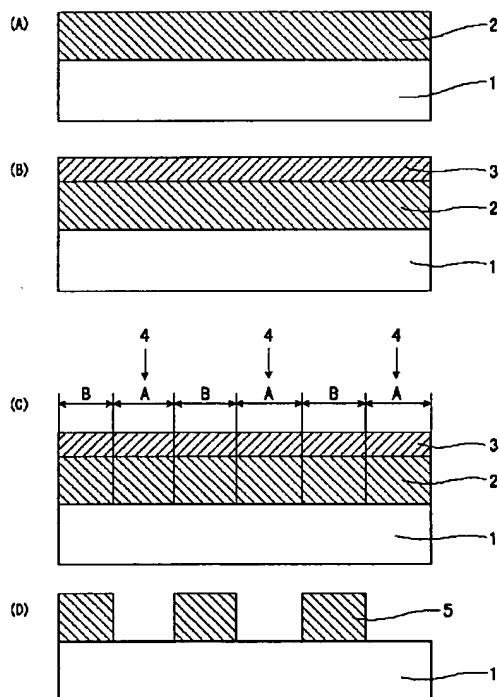
【0048】KrFエキシマレーザーステッパーでラインとスペース幅がそれぞれ0.20 μmになるパターンを露光し、その後温度110°C、時間90秒でポストエクスポジュアーベークし、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド2.38重量%の現像液で温度23°C、時間60秒で静止パドル現像を行い、純水リーンを行った。結果を図4に示す。図4の結果より、本発明の反射防止膜材料を使うことにより、定在波による線幅の振幅を抑えることが可能であることが確認できた。

【0049】

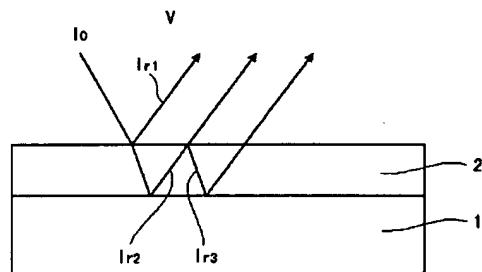
【発明の効果】本発明の光反射防止膜材料は、微細寸法精度及び合わせ精度が高く、再現性よくレジストパターンを形成し得る。

【図面の簡単な説明】

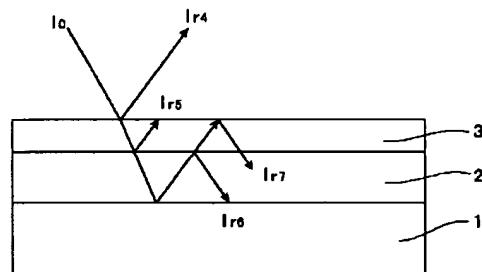
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

